

# Химическая связь и строение молекул

Лекция 7

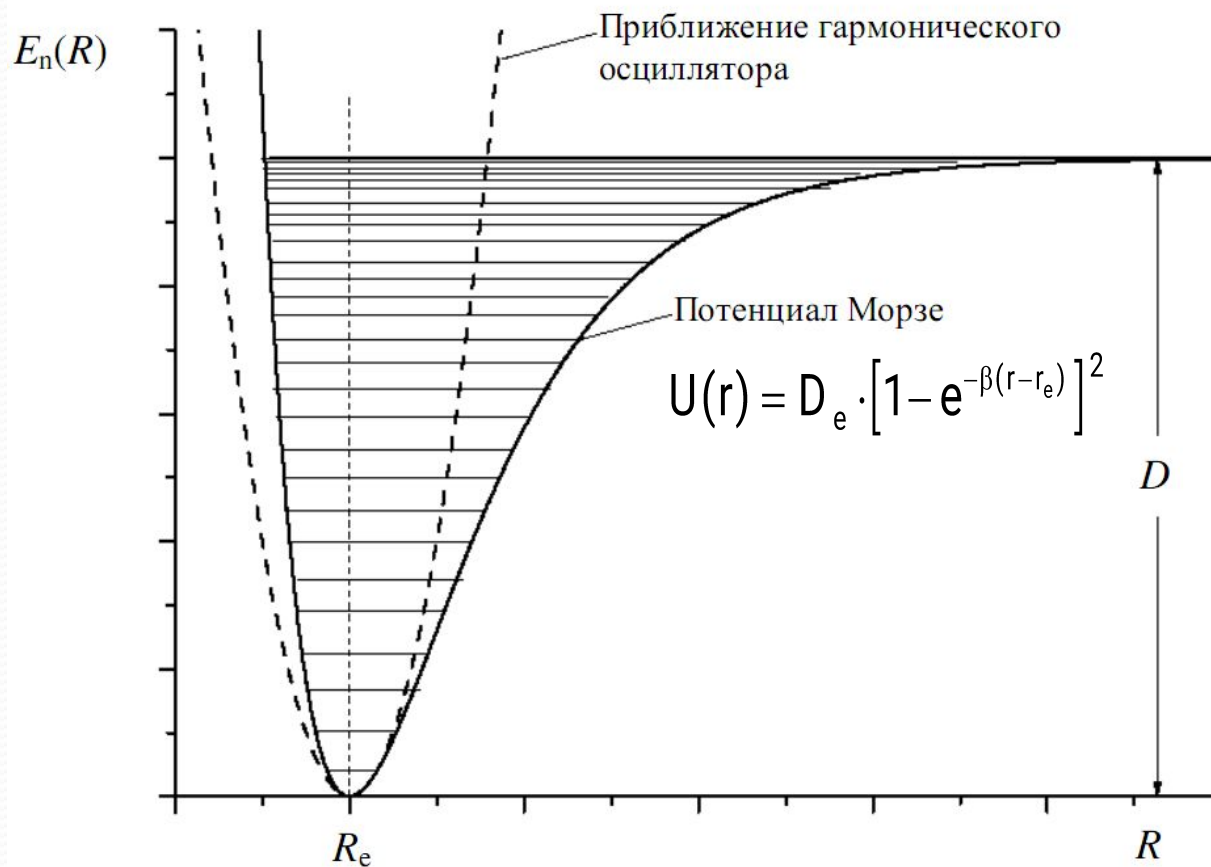
# Химическая связь

## Общие положения

**Химическая связь** – это совокупность сил, удерживающих вместе два или несколько атомов или ионов.

**Химическая связь** – это результат одновременного действия притяжения и отталкивания сближающихся атомов

# Потенциальная кривая



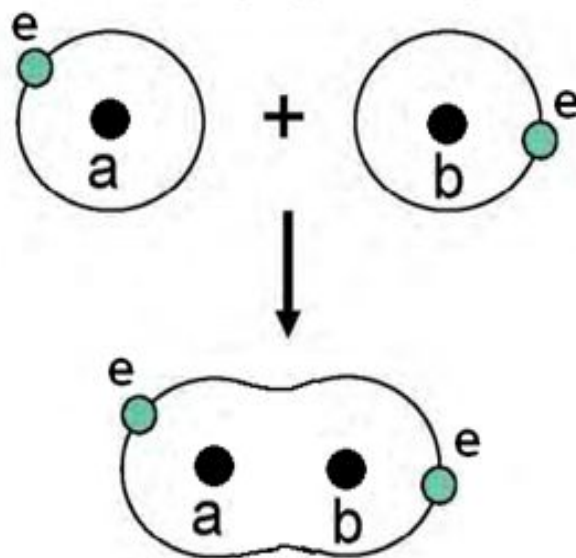
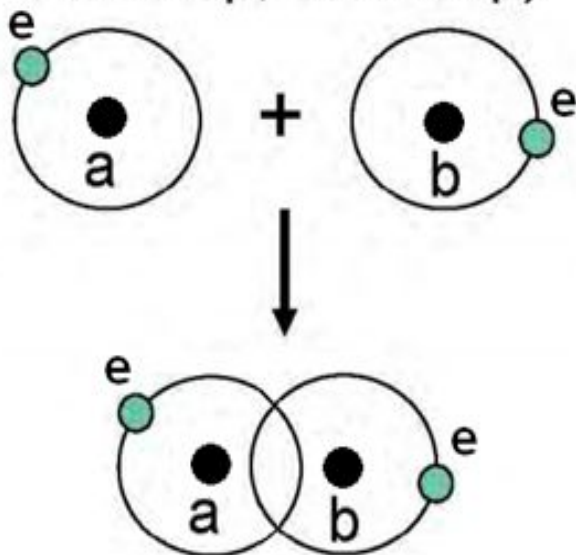
## Методы описания ковалентной связи:

**МВС**

**ММО**

**Метод валентной связи**  
(Льюис, Полинг, Лондон,  
Гайтлер, Слейтер)

**Метод молекулярных орбиталей (ММО)**  
(Малликен, Хунд, Хюккель,  
Хоффман)



# Атомная орбиталь

- Одноцентровая волновая функция описывающая состояние электрона в атоме и зависящая от трех квантовых чисел

$$\psi(r, \vartheta, \phi) = f(n, l, m)$$

$$AO = n l m$$

# Спин – орбиталь электрона.

- $\chi_1 = \phi(r, \vartheta, \phi)^* \sigma(i) = f(n, l, m, m_s)$

- $\sigma(\uparrow) \quad m_s = +1/2 \text{ а.е.}$

- $\sigma(\downarrow) \quad m_s = -1/2 \text{ а.е.}$

- **Пример**

- $\chi_1 = 1s_0^* \sigma(\uparrow) \equiv 1s_0(1)$

- В общем случае  $\chi_1 \equiv \phi(1)$

# Полная волновая функция атома и молекулы.

- Состояние системы содержащей несколько электронов описывается полной волновой функцией, учитывающей квантовые состояния для всех электронов, т.е. совокупностью спин-орбиталей  $\chi_I$ .

$$\chi_{\text{ат}} = \prod \chi_I ; \quad \chi_{\text{мол}} = \prod \chi_I$$

# Метод валентных схем (МВС)

- Рассмотрим молекулу  $H_2$ , которую построим из двух АО атомов H.

АО для  $H_1 - 1s_o$  и  $\chi_1 = 1s_{o,a}^* \sigma(1) = 1s_{o,a}(1) = \phi_{H,a}$   
(1)

для  $H_2 - 1s_o$  и  $\chi_2 = 1s_{o,b}^* \sigma(2) = 1s_{o,b}(2) = \phi_{H,b}$  (2)

$$\Psi_{H_2} = \chi_1^* \chi_2$$

$$\Psi_{H_2} = \underbrace{\phi_{Ha}(1) \cdot \phi_{Hb}(2)} + \underbrace{\phi_{Ha}(2) \cdot \phi_{Hb}(1)}$$

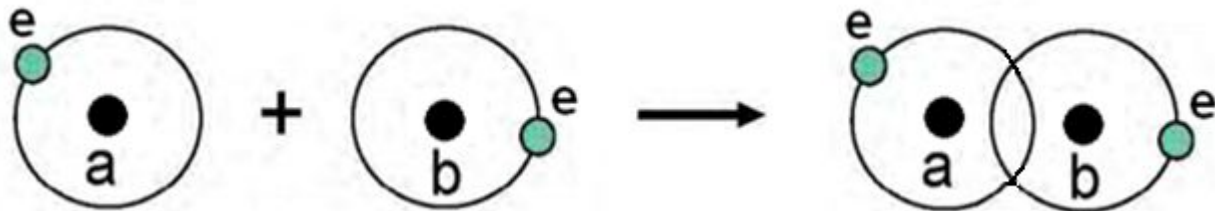


# Метод молекулярных орбиталей (ММО)

Каждый электрон движется в поле остальных электронов и всех ядер (распространение квантовомеханических законов на молекулу в целом)

$$\psi_{H_2} = \chi_1^* \chi_2$$

$$\chi_1 = \varphi_{Ha}(1) + \varphi_{Hb}(1) \quad \chi_2 = \varphi_{Ha}(2) + \varphi_{Hb}(2)$$



# Метод молекулярных орбиталей

$$\Psi_{H_2} = [\varphi_{Ha}(1) + \varphi_{Hb}(1)] * [\varphi_{Ha}(2) + \varphi_{Hb}(2)]$$

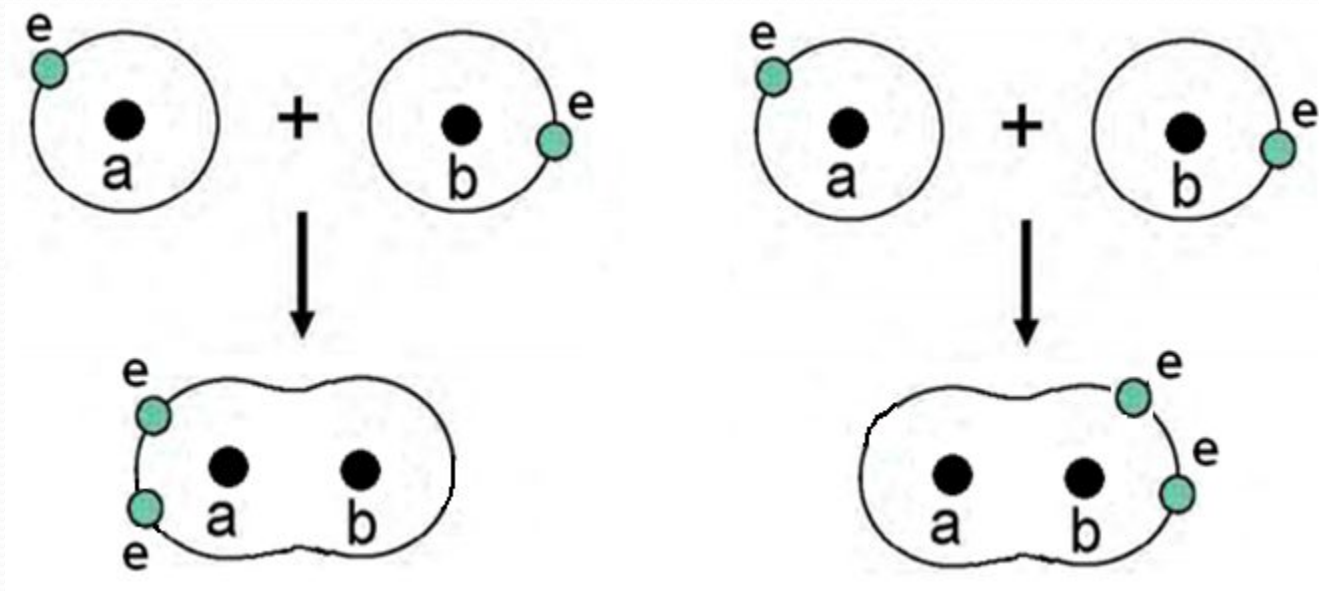
$$\Psi_{H_2}^{MMO} = \underbrace{\varphi_{Ha}(1) * \varphi_{Hb}(2) + \varphi_{Ha}(2) * \varphi_{Hb}(1)}_{\text{KOB}} + \underbrace{\varphi_{Ha}(1) * \varphi_{Ha}(2) + \varphi_{Hb}(1) * \varphi_{Hb}(2)}_{\text{ИОНН}}$$

$$\Psi_{H_2}^{MBC} = \Psi_{H_2}^{KOB}$$

$$\Psi_{H_2}^{ИОНН}$$

$$\Psi_{H_2}^{MMO} = \Psi_{H_2}^{KOB} + \Psi_{H_2}^{ИОНН}$$

# Ионная связь



# МВС

- Связь образуется между атомами, имеющими **неспаренные электроны с антипараллельными спинами**.
- Образование химической связи обусловлено повышенной электронной плотностью между ядрами. Возникает ковалентная **двухэлектронная двухцентровая связь**, которую наглядно можно изобразить в виде **черточки валентности Н-Н**.
- **Прочность химической связи** в большой степени определяется **перекрыванием электронных облаков** взаимодействующих атомов, или АО.

# Метод валентных схем (МВС)

## Концепция Льюиса

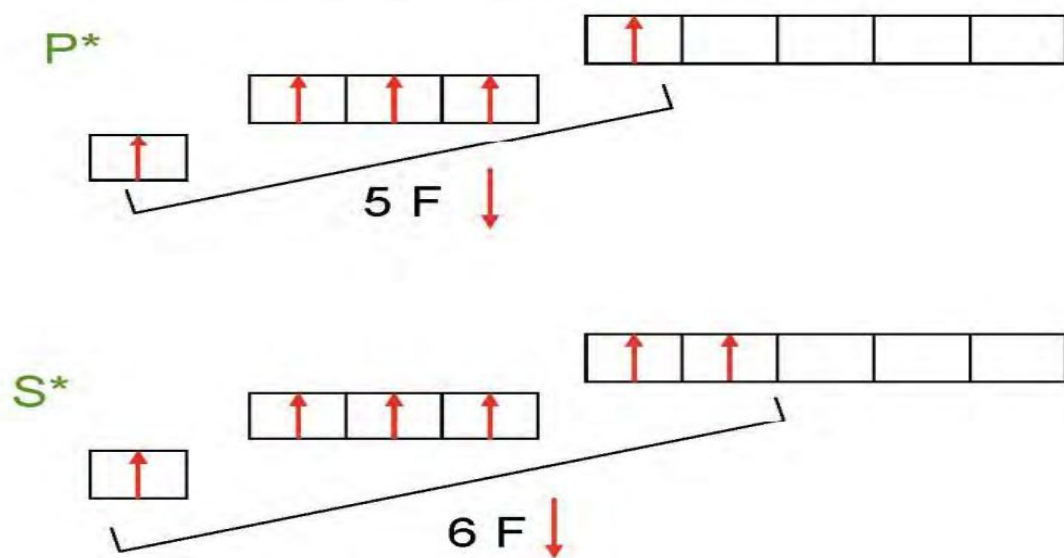
Согласно Льюису:

Ковалентная связь образуется, если два соседних атома имеют общую электронную пару

$A-B$	1 электронная пара	одинарная связь
$A=B$	2 электронные пары	двойная связь
$A\equiv B$	3 электронные пары	тройная связь

# Гипервалентность и гибридизация ОА

Молекулы, для образования которых недостаточно валентных орбиталей центрального атома, называются гипервалентными.



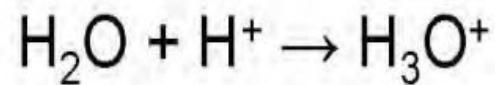
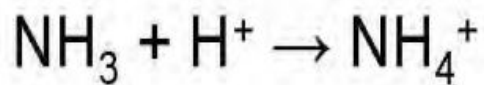
$PF_5$   
 $sp^3d$   
тригональная  
бипирамида

$SF_6$   
 $sp^3d^2$   
октаэдр



# Донорно-акцепторное взаимодействие

Донорно-акцепторным называется взаимодействие неподеленной электронной пары атома одной молекулы со свободной орбиталью атома другой молекулы.



донор предоставляет электронную пару,  
акцептор – свободную орбиталь

# Недостатки МВС

1. Не рассматривается связь, образованная другим числом электронов



2. Нельзя объяснить магнитные свойства молекул



3. Нельзя предсказать и объяснить спектральные свойства молекул



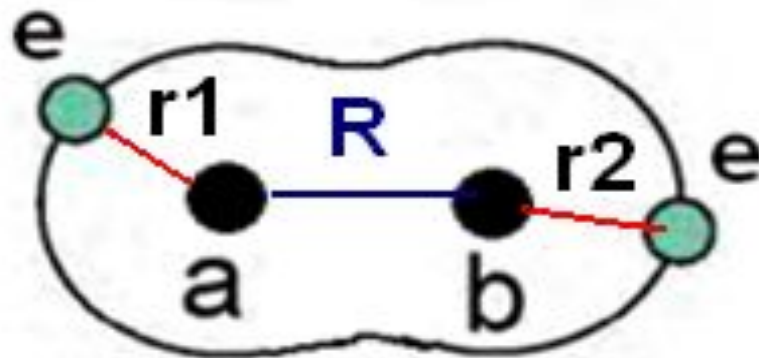
4. Нельзя правильно интерпретировать гипервалентные соединения





# Метод молекулярных орбиталей

Малликен, Хунд, Хюккель, Хоффман



$$H = T_{e_1} + T_{e_2} + \sum \sum U_{aei} + U_{e_1 e_2} + U_{ab}$$

$$H = -\frac{1}{2} \nabla_{e_1}^2 - \frac{1}{2} \nabla_{e_2}^2 - \sum \sum \frac{Z_a}{r_i} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{Z^2}{R} \text{ в а. е.}$$

# Точное решение уравнения Шредингера

- Точное решение уравнения Шредингера для многоэлектронной молекулы решить невозможно

Причина:

Потенциальная энергия взаимодействия между электронами  $e_1$  и  $e_2$

$$U_{e_1 e_2} = \sum \sum 1/r_{ij}$$

# Решение для $\text{H}_2^+$

$$\hat{H}\Psi_M(r, \vartheta, \phi) = E \Psi_M(r, \vartheta, \phi)$$

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_{e1}^2 - (Z_a/r_1 + Z_b/r_2) + Z^2/R \quad (\text{в а.е.})$$

Общий подход к решению молекулярных структур

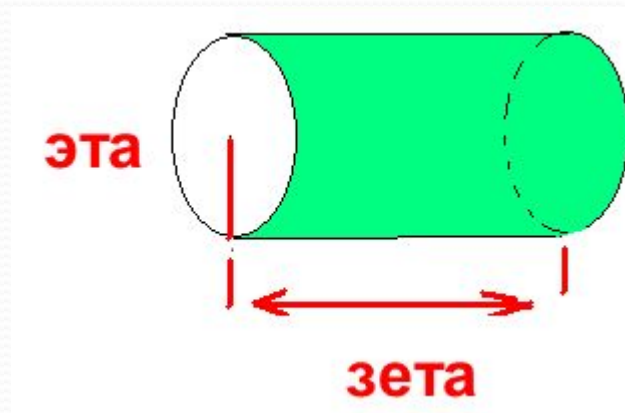
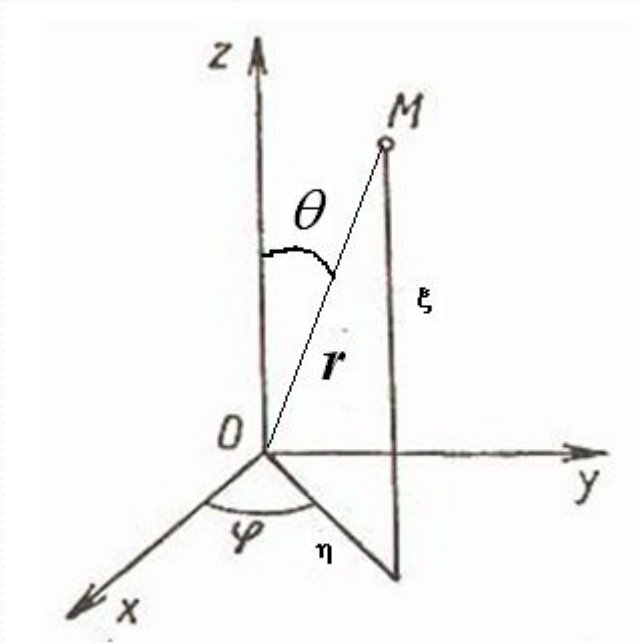
$$\Psi_M = \mathbf{R}(r)\Theta(\vartheta)\Phi(\phi) = \mathbf{Z}(\xi)\mathbf{H}(\eta)\Phi(\phi) = f(n, l, \lambda)$$

Сферические координаты      Цилиндрические координаты

# Цилиндрические координаты

$$\xi = (r_a + r_b) / R_{AB} \quad 1 \leq \xi \leq \infty \quad (\text{зета})$$

$$\eta = (r_a - r_b) / R_{AB} \quad -1 \leq \eta \leq +1 \quad (\text{эта})$$



# Анализ решения

- Для молекулы квантовые числа  $n$  и  $l$  не имеют физического смысла и **не постоянные**.
- Квантовое число  $\lambda$  является решением  $\Phi(\phi) = A e^{i\lambda\phi}$  и называется **осевым квантовым числом**  $|\lambda| = 0, 1, 2, 3$

# Обозначение МО для двухатом-ных молекул

$ \lambda $	0	1	2	3
МО	$\sigma$	$\pi$	$\delta$	$\phi$

$$\text{МО} = N\lambda_{\Omega}$$

- где  $N$  – номер МО по мере возрастания энергии.
- $\Omega$  - индекс указывающий симметрию относительно операции инверсии  $\hat{i}$ . Возможны два случая:

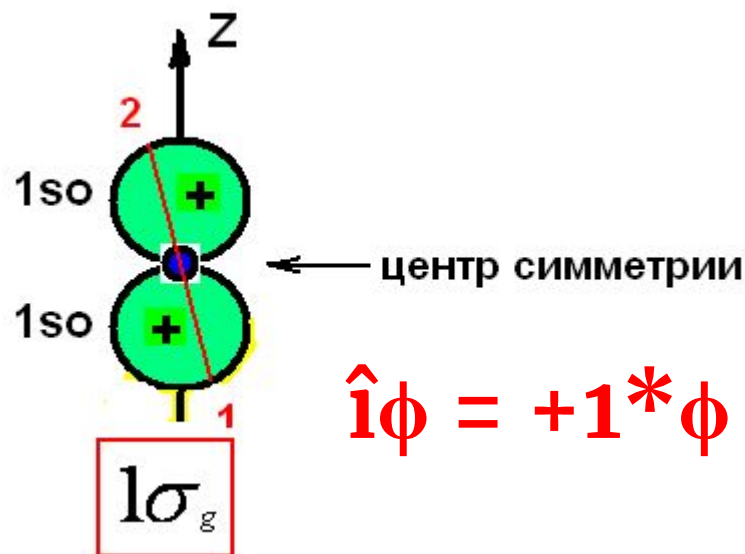
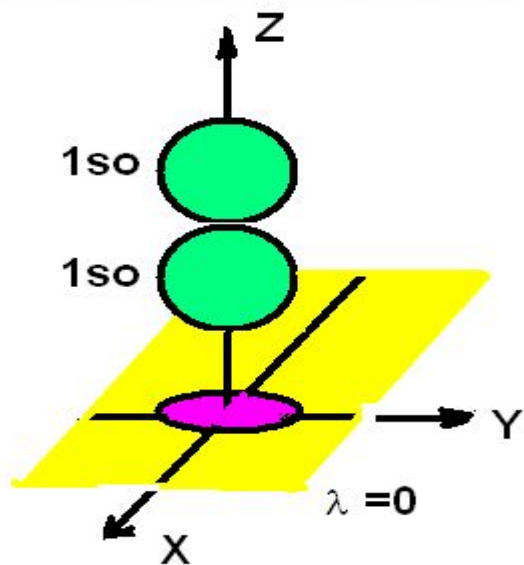
$$\hat{i}\phi = +1*\phi \text{ (g - четная) или}$$

$$\hat{i}\phi = -1*\phi \text{ (u - нечетная) функция}$$

# Осевое квантовое число

## λ

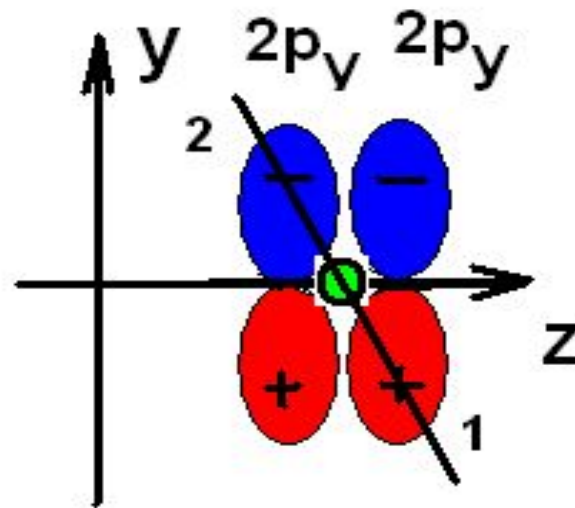
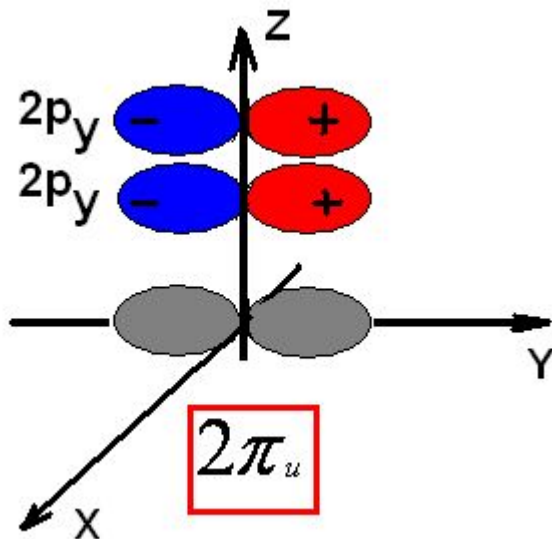
- Квантовое число  $\lambda$  в молекуле может быть сопоставлено с кв.числом  $m$  в атоме, если расположить молекулу по оси Z и рассмотреть проекцию на плоскость XY



# Осевое квантовое число

$$\lambda = \pm 1$$

●  $2\pi_{u,x} = 2p_{x1} + 2p_{x2} \quad \lambda = +1$ ;  $2\pi_{u,y} = 2p_{y1} + 2p_{y2} \quad \lambda = -1$



$$\hat{I}\phi = -1 * \phi$$